

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-251401

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

C08G 65/32
C07C 68/06
C07C 69/96
H01M 6/18
H01M 10/40

(21)Application number : 09-052904

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.03.1997

(72)Inventor : TERAHARA ATSUSHI
IWASAKI KATSUHIKO
SAKANO FUMIHIRO

(54) ALKYLENE OXIDE OLIGOMER HAVING LINEAR CARBONATE ESTER GROUP AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an alkylene oxide oligomer which has high b.p. and specific dielectric constant and is useful as an electrolytic soln. for lithium batteries and as a plasticizer for lithium polymer batteries prep'd. by using a solid electrolyte by reacting an alkylene oxide oligomer having terminal hydroxyl groups with dimethyl or diethyl carbonate in the presence of an alkali catalyst.

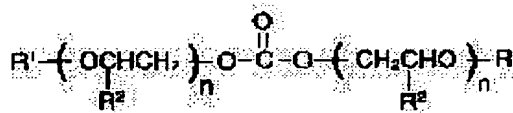
SOLUTION: This oligomer is represented by formula I, II, or III (R¹ is H or a 1-10C hydrocarbon group, pref. alkyl or aryl; R² is H or a 1-5C hydrocarbon group, H being esp. pref.; R³ is 1-10C hydrocarbon group, pref. alkyl; and n is 2-20) and is obt'd. by subjecting an alkylene oxide oligomer having terminal hydroxyl groups and diethyl or dimethyl carbonate to transesterification in the presence of sodium ethoxide, lithium hydroxide, metallic sodium, etc., usually at a temp. between 50° C and the b.p. of the dialkyl carbonate.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-251401

(43)公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 G 65/32

C 0 8 G 65/32

C 0 7 C 68/06

C 0 7 C 68/06

Z

69/96

69/96

Z

H 0 1 M 6/18

H 0 1 M 6/18

E

10/40

10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-52904

(22)出願日

平成9年(1997) 3月7日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 寺原 淳

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72)発明者 岩崎 克彦

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72)発明者 坂野 文洋

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

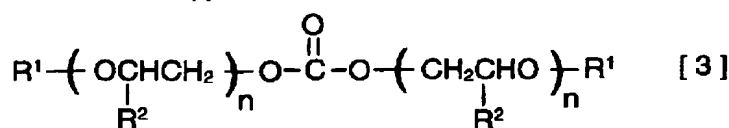
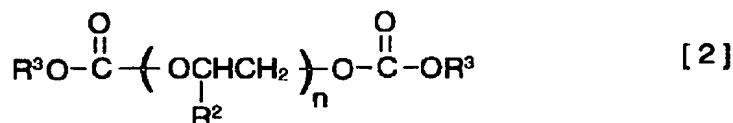
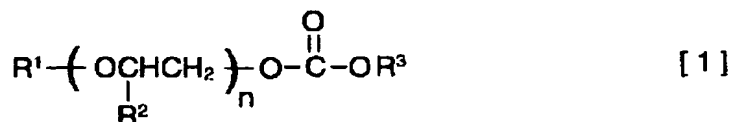
(54)【発明の名称】 鎖状炭酸エステル基を有するアルキレンオキシドオリゴマーおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 沸点が高くかつ比誘電率が高い、リチウム電池用の電解液、または固体電解質を用いたリチウムポリマー電池用の可塑剤として有用な化合物、およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 下記一般式〔1〕、〔2〕、または

〔3〕で表される鎖状炭酸エステル基を有するアルキレンオキシドオリゴマー、および、末端に水酸基を有するアルキレンオキシドオリゴマー類を、アルカリ触媒存在下に、炭酸ジメチルまたは炭酸ジエチルと反応させる、鎖状炭酸エステル基を有するアルキレンオキシドオリゴマーの製造方法。



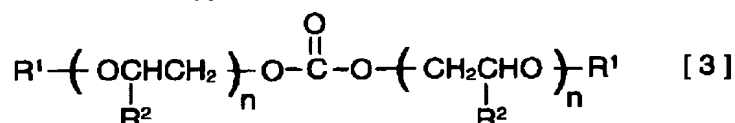
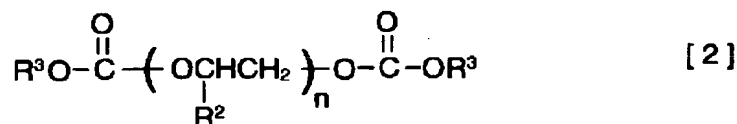
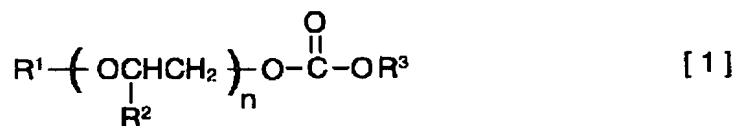
(式中、R¹およびR³は炭素数1～10の炭化水素基を表わし、R²は水素原子または炭素数1～10の炭化水

素基を表わし、nは2～20の整数を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式〔1〕、〔2〕、または〔3〕

で表されることを特徴とする鎖状炭酸エステル基を有するアルキレンオキシドオリゴマー。



（式中、 R^1 および R^3 は炭素数1～10の炭化水素基を表わし、 R^2 は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表わし、 n は2～20の整数を表す。）

【請求項2】 R^3 が、エチル基であることを特徴とする請求項1記載の鎖状炭酸エステル基を有するアルキレンオキシドオリゴマー。

【請求項3】 n が、2または3であることを特徴とする請求項1または2記載の鎖状炭酸エステル基を有するアルキレンオキシドオリゴマー。

【請求項4】末端に水酸基を有するアルキレンオキシドオリゴマー類を、アルカリ触媒存在下に、炭酸ジメチルまたは炭酸ジエチルと反応させることを特徴とする鎖状炭酸エステル基を有するアルキレンオキシドオリゴマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム電池用の電解液、または固体電解質を用いたリチウムポリマー電池用の可塑剤として有用な鎖状炭酸エステル基を有するアルキレンオキシドオリゴマーに関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム電池用の電解液、または固体電解質を用いたリチウムポリマー電池用の可塑剤として、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジ

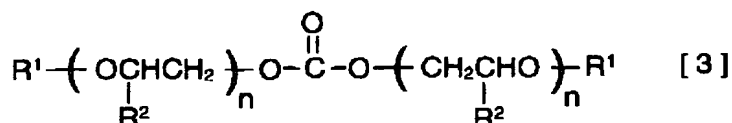
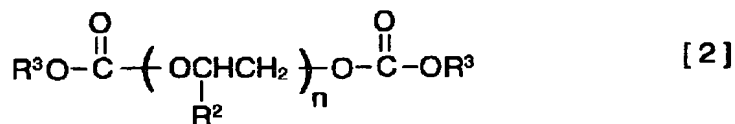
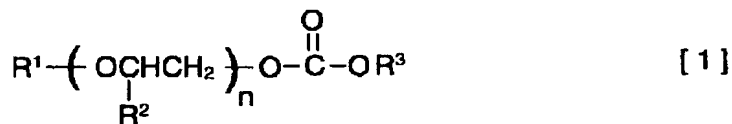
エチルカーボネート等の鎖状炭酸エステル類が従来よく用いられているが、沸点が低いために高温時に電池内部の圧力が上昇し液が噴出するなど安全性の上で問題があり、また、比誘電率が低いために支持塩の溶解性が低いという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況下、本発明が解決しようとする課題、即ち本発明の目的は、沸点が高くかつ比誘電率が高い、リチウム電池用の電解液、または固体電解質を用いたリチウムポリマー電池用の可塑剤として有用な化合物およびその製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するべく鋭意研究を行った結果、鎖状炭酸エステル基を有する新規なアルキレンオキシドオリゴマーを見出し本発明を完成するに至った。即ち本発明は、下記一般式〔1〕、〔2〕、または〔3〕で表される鎖状炭酸エステル基を有するアルキレンオキシドオリゴマー、および、末端に水酸基を有するアルキレンオキシドオリゴマー類を、アルカリ触媒存在下に、炭酸ジメチルまたは炭酸ジエチルと反応させる、鎖状炭酸エステル基を有するアルキレンオキシドオリゴマーの製造方法にかかるものである。



(式中、 R^1 および R^3 は炭素数1～10の炭化水素基を表わし、 R^2 は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表わし、 n は2～20の整数を表す。)

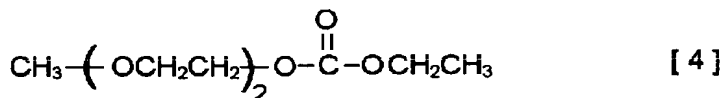
【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。上記一般式[1]または[3]において R^1 は、炭素数1～10の炭化水素基を表わす。炭化水素基としてはアルキル基、アリール基が好ましく、具体例としてはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i so-プロピル基、 n -ブチル基、 i so-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、フェニル基、メチルフェニル基などが例示される。

【0006】上記一般式[1]、[2]、または[3]において R^2 は、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表わす。炭化水素基としてはアルキル基、アリール基が好ましく、具体例としてはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i so-プロピル基、 n -ブチル基、 i so-ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、フェニル基、メチルフェニル基などが例示される。 R^2 は好ましくは、水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、さらに好ましくは水素原子または炭素数1～2のアルキル基である。特に好ましくは R^2 は、水素原子またはメチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

【0007】上記一般式[1]または[2]において R^3 は、炭素数1～10の炭化水素基を表わす。炭化水素基としてはアルキル基が好ましく、具体例としてはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i so-プロピル基、 n -ブチル基、 i so-ブチル基などが例示される。特に好ましくはエチル基である。

【0008】また、上記一般式[1]において鎖長 n は2～20の整数であり、好ましくは n は2～6の整数で



マグネチックスターラーと蒸留塔を備えた300ml三つ口フラスコに2-(2-メトキシエトキシ)エタノール48.1g(0.4モル)、ジエチルカーボネート(以下DECと略すことがある)94.5g(0.8モル)、およびナトリウムエトキシド40mgを加え、攪拌しながら100℃に加熱し、反応によって生成するエタノールを留去した。0.4モルのエタノールが留出した後冷却し、希塩酸と水で洗浄した後有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、溶媒を留去し、さらに減圧蒸留により沸点85℃(0.6mmHg)で29.7gのME2CEを無色透明な液体として得た。得られた生成物の ^1H -および ^{13}C -NMR(200MHz)

あり、より好ましくは n は2～4の整数である。

【0009】これらの化合物の製造方法は特に限定されないが、末端に水酸基を有するアルキレンオキシドオリゴマー類を、適当なアルカリ触媒の存在下に、ジアルキルカーボネート類とエステル交換反応させることによって製造することができる。

【0010】アルカリ触媒としては、アルカリ金属、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、またはアルカリ金属アルコキシド等が用いられる。具体例としては、金属リチウム、金属ナトリウム、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシドなどが例示される。中でも好ましくはナトリウムエトキシドである。

【0011】ジアルキルカーボネート類としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどが例示される。中でも好ましくはジエチルカーボネートである。

【0012】反応は通常50℃からジアルキルカーボネートの沸点の間の温度に加熱して行われる。

【0013】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりその範囲を限定されるものではない。

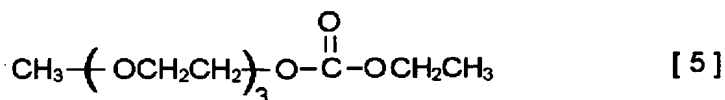
【0014】実施例1

下記式[4]で表わされる鎖状カーボネート誘導体(以下ME2CEと略すことがある。)の合成例である。

z)、およびIRスペクトルの測定結果を表1に示す。また元素分析の結果は表2の通りであった。これにより得られた生成物がME2CE(分子量192)であることを確認した。

【0015】実施例2

2-(2-メトキシエトキシ)エタノールに代えて2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エタノール66.0g(0.4モル)を用いた他は実施例1と同じ操作により、下記式[5]で表わされる鎖状炭酸エステル誘導体(以下ME3CEと略すことがある。)を合成した。沸点115℃(0.5mmHg)で41.0gのME3CEを無色透明な液体として得た。

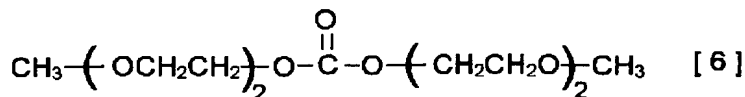


得られた生成物の¹H-および¹³C-NMR (200 MHz)、およびIRスペクトルの測定結果を表1に示す。また元素分析の結果は表2の通りであった。これにより得られた生成物がME3CE (分子量236) である

ことを確認した。

【0016】実施例3

下記式〔6〕で表わされる鎖状カーボネート誘導体 (以下DME2Cと略すことがある。) の合成例である。

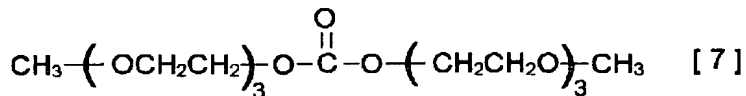


マグネチックスターラーと蒸留塔を備えた300ml三つ口フラスコに2-(2-メトキシエトキシ)エタノール48.0g (0.4モル)、DEC47.3g (0.4モル)、およびナトリウムエトキシド250mgを加え、攪拌しながら100℃に加熱し、反応によって生成するエタノールを留去した。0.4モルのエタノールが留出した後さらに温度を上げて未反応のDECを留去した。減圧下で低沸物を留去した後、減圧蒸留により沸点150℃ (5mmHg) で48.0gのDME2Cを無色透明な液体として得た。得られた生成物の¹H-および¹³C-NMR (200MHz)、およびIRスペクトルの測定結果を表1に示す。また元素分析の結果は表2

の通りであった。これにより得られた生成物がDME2C (分子量266) であることを確認した。

【0017】実施例4

2-(2-メトキシエトキシ)エタノールに代えて2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エタノール66.0g (0.4モル) を用い、DECを24.0g (0.2モル)、ナトリウムエトキシドを136mgとした他は実施例3と同じ操作により、下記式〔7〕で表わされる鎖状炭酸エステル誘導体 (以下DME3Cと略すことがある。) を合成した。沸点185℃ (5mmHg) で42.0gのDME3Cを無色透明な液体として得た。

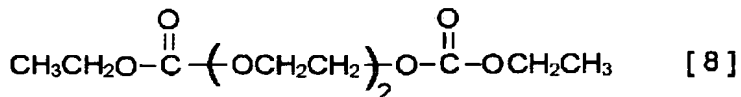


得られた生成物の¹H-および¹³C-NMR (200 MHz)、およびIRスペクトルの測定結果を表1に示す。また元素分析の結果は表2の通りであった。これにより得られた生成物がDME3C (分子量354) であることを確認した。

【0018】実施例5

2-(2-メトキシエトキシ)エタノールに代えてジエ

チレングリコール53.0g (0.5モル) を用い、DECを118g (1.0モル)、ナトリウムエトキシドを200mgとした他は実施例1と同じ操作により、下記式〔8〕で表わされる鎖状炭酸エステル誘導体 (以下COCと略すことがある。) を合成した。沸点140℃ (6mmHg) で19.3gのCOCを無色透明な液体として得た。



得られた生成物の¹H-および¹³C-NMR (200 MHz)、およびIRスペクトルの測定結果を表1に示す。また元素分析の結果は表2の通りであった。これにより得られた生成物がCOC (分子量250) であるこ

とを確認した。

【0019】

【表1】

		ME2CE	ME3CE	DME2C	DME3C	COC
IR (cm^{-1})	C-H 伸縮	2880	2877	2879	2876	2984
	C=O 伸縮	1746	1746	1746	1746	1745
	C-O 伸縮	1263	1264	1265	1264	1257
^1H - NMR (ppm)	$-\text{OCH}_3$	3.39	3.38	3.39	3.38	-
	EO Group	3.5-3.8	3.5-3.8	3.5-3.8	3.5-3.8	3.70-3.75
	$-\text{CH}_2\text{OCO}-$	4.30	4.28	4.30	4.29	4.28
	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ (q, J/Hz)	4.20 (7.1)	4.20 (7.1)	-	-	4.20 (7.1)
	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ (t, J/Hz)	1.31 (7.1)	1.31 (7.1)	-	-	1.31 (7.1)
	^{13}C - NMR (ppm)					
	$-\text{OCH}_3$	58.9	59.0	59.0	58.9	-
	EO Group	66.6, 68.8 70.4, 71.7	66.8, 68.9 70.6, 71.9	67.0, 68.9 70.5, 71.8	66.9, 68.7 70.5, 71.8	66.6, 68.9
	$-\text{OCOO}-$	155.0	155.1	155.1	155.0	155.1
	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2$	63.9	64.0	-	-	64.0
	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2$	14.1	14.2	-	-	14.2

【0020】

【表2】

	C (分析値) (計算値)		H (分析値) (計算値)	
ME2CE	49.9	49.99	8.2	8.39
ME3CE	50.8	50.84	8.7	8.58
DME2C	49.5	49.62	8.4	8.33
DME3C	50.7	50.84	8.4	8.53
COC	47.9	48.00	7.2	7.25

【0021】実施例6

実施例1～5で得られた鎖状カーボネート誘導体について、ヒューレットパッカード社製のHP4194Aインピーダンス/ゲインフェイズアナライザーを用いて比誘電率を測定し、得られた値を表3に示す。また、実施例1～5で得られた鎖状カーボネート誘導体の大気圧に換算した沸点を表3に示す。

【0022】表3により、実施例1～5で得られた鎖状カーボネート誘導体はジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、およびジエチルカーボネートと比較して沸点が高く、かつ、比誘電率も高いことが示された。

【0023】

【表3】

	沸点 (°C)	比誘電率 [25°C, 100kHz]
ME2CE	270	5.5
ME3CE	320	5.8
DME2C	310	7.2
DME3C	350	7.4
COC	290	4.4
ジメチルカーボネート	90	3.1
エチルメチルカーボネート	108	2.9
ジエチルカーボネート	127	2.8

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により新規なアルキレンオキシドオリゴマーが提供される。特に、

高沸点であることから高温時の電池内部の圧力上昇による電解液の噴出が抑制され、かつ高い比誘電率を有することから支持塩を良く溶解すると考えられ、リチウムイ

オン2次電池の電解液または固体電解質を用いたリチウムポリマー電池の可塑剤として有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H01M 10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

B